

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060714

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl.

C08G 63/86
C08G 63/183

(21)Application number : 09-228114

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.08.1997

(72)Inventor : ITO SHIN
KATOU YOSHIMASA
YOSHIOKA MASAO

(54) PRODUCTION OF POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyester solving problems comprising the variation in the polymerization degree of the polyester due to the change in a reaction rate and the generation of foreign matters due to the deposition of one or more metals, and thereby enabling to produce the polyester little in color and having a stable color tone.

SOLUTION: This method for producing a polyester comprises subjecting terephthalic acid and ethylene glycol as main components to an esterification reaction and subsequently subjecting the esterification product to a polycondensation reaction. Therein, antimony trioxide having a purity of $\geq 99.0\%$ and containing lead element and bismuth element in amounts of 30-60 ppm and ≤ 5 ppm as impurities, respectively, is used as a polymerization catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3536609

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60714

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 63/86
63/183

識別記号

F I

C 0 8 G 63/86
63/183

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-228114

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月25日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 伊藤 紳

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 加藤 義匡

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 吉岡 正雄

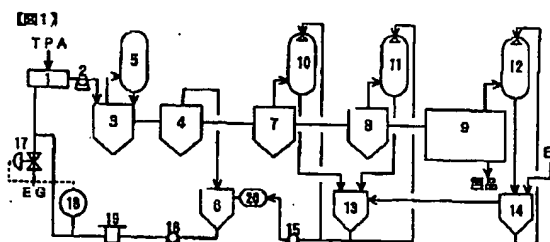
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリエステルの製造において、反応速度変動による重合度の変動や、金属の析出による異物の発生の問題を解消し、着色の少ない安定した色調のポリマーを製造するポリエステルを製造する方法を提供する。

【解決手段】 主としてテレフタル酸ならびにエチレンジグリコールをエステル化反応の後、重縮合して、ポリエステルを製造する方法において、純度が99.0%以上であり、かつ不純物として含まれる鉛元素が30ppm以上60ppm以下、ビスマス元素が5ppm以下である三酸化アンチモンを重合触媒として用いることを特徴とするポリエステルの製造法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】主としてテレフタル酸ならびにエチレングリコールをエステル化反応の後、重縮合して、ポリエステルを製造する方法において、純度が99.0%以上であり、かつ不純物として含まれる鉛元素が30ppm以上60ppm以下、ビスマス元素が5ppm以下である三酸化アンチモンを重合触媒として用いることを特徴とするポリエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は着色の少ない安定した色調(b値)のポリエステルの製造するためのポリエステルの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(以下、PETという)やその共重合体に代表されるポリエステルは優れた特性を有し、衣料用繊維、産業資材用繊維、およびフィルム、ボトル、その他のプラスチック製品として広く使用されている。ポリエステルの工業的製造法としては、テレフタル酸(以下、TPAという)とエチレングリコール(以下、EGという)とを直接エステル化させた後、重縮合をおこなう直接重合法が広く採用されている。直接重合法において、繊維、フィルム、その他のプラスチック製品において良好な品質を得るため、製品ポリマーの着色を少なくし、色調を安定な状態に管理し、バラツキを少なくすることは重要な課題である。

【0003】ポリマーの着色を少なくし色調を制御する手段として、TPAの純度を上げて、不純物混入によるポリエステルの着色を防ぐ方法が知られているが、純度を上げるためには、その製造において精製工程を何回も繰り返す必要があり、工業的、経済的には不利益が大きい。そこで、従来、工業的には、反応温度を調節したり、触媒としての金属化合物の添加量を変更するなどして、ポリエステル製造条件の最適化により、着色を少なくし、色調を安定化する方法が採用されている。しかし、反応温度を調節する方法では、温度変更によって反応速度が変動し、重合度が不安定となるため重合制御が難しくなるという問題がある。また、金属化合物の添加量を変更する方法では、添加量が増えると金属の析出によりポリマー中に異物が発生する。

【0004】このような問題を解決するため、特開平7-173268号公報のような提案がなされている。しかし、エステル化率の調節もまた、重縮合反応速度の変化をもたらす、重合制御が難しくなるという問題がある。

【0005】一方、工業的、経済的に不利にならない範囲内で、使用する原料を限定することによりポリマーの着色を少なくし、色調を安定化する方法が、特開平3-56529号公報に見られる。これは、ポリマー色調に影響するといわれるTPA中の不純物として、TPA合

成時の副生物である4-カルボキシベンズアルデヒド(以下、4-CBAという)が知られており、この4-CBA量を一定量以下にするというものである。しかしながら、TPAの4-CBA量の管理だけではポリマー色調を十分に安定化することはできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリエステルの製造において、反応速度変動による重合度の変動や、金属の析出による異物の発生の問題を解消し、着色の少ない安定した色調のポリマーを製造するポリエステルの製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を解決するために鋭意検討の結果、ポリマーと色調と三酸化アンチモン中の鉛元素(以下、Pbという)量との間に一定の関係があり、Pbを微量含有した三酸化アンチモン重合触媒として用いることによりポリマーの着色を抑え、色調を制御できることを見いだした。

【0008】本発明は、この知見に基づいてなされたもので、前記した本発明の目的は、主としてテレフタル酸および/またはテレフタル酸のエステル誘導体とエチレングリコールからなるポリエステルの製造において、純度が99.0%以上であり、かつ不純物として含まれる鉛元素が30ppm以上60ppm以下、ビスマス元素(以下、Biという)が5ppm以下である三酸化アンチモンを重合触媒として用いることを特徴とするポリエステルの製造法によって達成できる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】一般に、ポリエステルの重合触媒として用いられる三酸化アンチモン中には、不純物として、ヒ素、Pb、鉄、Biなどの金属元素が含まれている。本発明者らは、これら不純物として含まれる種々の金属元素の内、Pbがポリマー色調と強い相関をもつことを見出した。重合触媒として使用される三酸化アンチモン中のPbがポリエステルの色調、特にb値に及ぼす影響はポリエステルの種類により異なるが、通常、10ppm当たり0.1~0.5の範囲である。また、ポリエステルのb値は、ポリエステルの種類により異なるが、-10~10程度である。そこで、ポリマー色調(b値)へのPbの影響が過度にならない範囲で着色を抑えるため、三酸化アンチモン中のPb量を30ppm以上とするものである。また、40ppm以上であれば、さらに着色を抑えたポリマーを得ることができ、好ましい。しかし、三酸化アンチモン中のPb量を60ppmより多くすることは、不純物による触媒活性の低下や、色調のバラツキを招き、好ましくない。すなわちPb量の範囲として、30ppm以上60ppm以下が、工業的に好ましい。

【0011】一方、繊維、フィルム、ボトル、その他成

型材料など工業的に利用されるポリエステルに要求されるポリマー色調（b値）の変動幅は、用途やポリエステルの種類により異なるが、通常、 $\pm 0.5 \sim \pm 2.5$ の範囲である。そこで、ポリマー色調（b値）を安定するためには、三酸化アンチモン中のPb量の変動幅を、 $30 (\pm 15)$ ppm以下にするのが好ましい。さらにPb量の変動幅が、 $20 (\pm 10)$ ppm以下であれば、製品色調の変動が小さいことを要求される、繊維、透明フィルム、ボトル用途などには好適である。

【0012】以上の点から、本発明に用いる三酸化アンチモンは、Pb量が30 ppm以上60 ppm以下である三酸化アンチモンである。

【0013】ポリマーの着色と色調の安定化には、三酸化アンチモンに含まれるBi量を組み合わせて管理することにより、さらに良好な結果を得ることができる。Bi量が、5 ppmより多くなると、著しくポリマーの青みが増え、b値の低下を引き起こす。そこで、ポリマーの色調の変動がなく安定した品質を得るためには、5 ppm以下とするものであり、3 ppm以下であればさらに好ましい。

【0014】三酸化アンチモンの純度が99.0%より低下すると、触媒活性が低下し、重合反応が遅延したりして好ましくない。また、重合反応時間が長くなった結果、ポリマー色調を悪化させる。また、不純物による影響でもポリマー色調が悪化し、好ましくない。

【0015】本発明における三酸化アンチモン中のPb、Bi量は、蛍光X線法、原子吸光度法、ICP発光分光分析法などにより測定される。

【0016】本発明のポリエステルの製造法は、テレフタル酸を直接の出発原料とし、工業的製造法として広く採用されている、TPAとEGとを直接エステル化させた後、重縮合をおこなう直接重合法にかかわるものである。なお、回分式重合または連続式重合のいずれの方法でもよい。

【0017】本発明のポリエステルは特に限定されないが、ジカルボン酸単位の主体はTPA単位であり、グリコール単位の主体はエチレングリコール（以下、EGという）単位であり、TPA単位がジカルボン酸単位の45～100モル%を占め、かつEG単位がグリコール単位の45～100モル%を占める場合に好適である。本発明におけるポリエステルは、全構造単位の45モル%以下程度であれば、テレフタル酸単位以外のジカルボン酸単位の1種または2種以上を含むことができ、また同

様にEG単位以外のグリコール単位の1種または2種以上を含むことができる。TPA以外のジカルボン酸単位として、たとえば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；ドデカンジオン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、などの脂肪族カルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；ヒドロキシ安息香酸、グリコール酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸の単位が上げられる。また、EG単位以外のグリコール単位としては、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、p-キシレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールなどが挙げられる。さらに熱可塑性を損わない程度であれば三官能以上の多官能製化合物を共重合したポリエステルでもよい。

【0018】本発明ポリエステルの製造においては、エステル化反応および重縮合反応は従来からの公知の条件を用いることができる。例えば、公知のリン化合物などの安定剤、シリカ、二酸化チタンなどの滑剤などを使用することができる。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【0020】[実施例1～3、比較例1～3] 図1のフローシートに示す連続重合設備を用いてPETを重合した。

【0021】工程から発生する留出EGと制御弁17を通して供給される原料EGおよび循環EG貯槽14に追添加したEGとの混合物中の純EG分が、常に13.8重量部/時となるように制御し、TPA31.1重量部/時とともにスラリー混合機1に供給して、スラリー化して後、ポンプ2経由でエステル化反応装置3に供給した。そして、表1の条件によりエステル化反応および重合反応させた。なお、表2に示す品質の三酸化アンチモン0.01重量部/時とリン酸0.005重量部/時、二酸化チタン0.15重量部/時をエステル化反応装置4に連続的に供給した。この結果、得られたPET品質を表2に示す。

【0022】

【表1】

表1

反応条件	エステル化反応装置		縮合反応装置		
	装置3	装置4	装置7	装置8	装置9
反応温度(℃)	255	260	270	285	285
反応圧力(kPa)	180	100	15	1.5	0.26
留置時間(h)	4.0	1.0	0.8	0.8	3.5

【表2】

表2

	三酸化アンチモン品質			PET品質
	純度(%)	b(ppm)	BI(ppm)	色調(b値)
実施例1	99.5	32	3	9.0
実施例2	99.5	40	3	8.7
実施例3	99.3	55	2	8.2
比較例1	99.5	10	2	10.1
比較例2	99.5	40	3	7.9
比較例3	85.0	40	3	11.4

【実施例4、5、比較例4】表3に示す品質のTPA1730重量部およびEG775重量部を用いてエステル化反応、ついで重合反応をおこなった。

【0023】まずTPAとEG全所要量を精留塔のついた反応容器に仕込み、200℃、150kPaの加圧下にエステル化反応を開始した。その後、徐々に昇温するとともに、反応途中から反応圧力を常圧に変更した。また、反応の進行に伴い、生成する水を精留塔を経由して留去した。エステル化反応を開始してから3時間56分後(この時の温度:250℃)にエステル化反応を終了した。この時の反応率は98.3%であった。

【0024】この反応生成物であるビス(ω-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびその低重合体(BHET)(温度:240℃)を重合反応槽に移し、三酸化アンチモン0.7重量部、酢酸カルシウム1.4重量部、

リン酸0.3重量部をEG10重量部に溶解、添加した。その後、常圧から30分かけて高真空まで減圧し、同時に290℃まで加熱、昇温して重縮合反応をおこなった。反応を開始してから3時間12分後に溶融粘度2000psまで重縮合反応をおこない、反応を終了した。

【0025】得られたポリマーを200kPaに加圧した重合反応槽底部にある直径9mmの円状の小孔58個をもつ口金より吐出し、冷水シャワー、および水浴にて急冷しつつニップローラにより引き取り速度75m/秒で引取り、吐出されたストランド状物を切断しチップ化をおこなった。得られたPET品質を表3に示す。

【0026】

【表3】

表3

	三酸化アンチモン品質			PET品質
	純度(%)	Pb(ppm)	BI(ppm)	色調(b値)
実施例4	99.5	30	3	9.6
実施例5	99.3	60	2	9.0
比較例4	99.5	10	2	10.2

【0027】

【発明の効果】本発明のポリエステルを製造法を採用することにより、過度なTPAの精製や、反応温度や金属化合物の添加量の変更をすることなく、着色の少ない安

定した色調(b値)のポリエステルを得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で使用したポリエステルの製造装置を

示す概念図である。

【符号の説明】

- | | |
|---------------|----------------|
| 1：スラリー混合機 | 10～12：湿式凝縮器 |
| 2：スラリー供給ポンプ | 13～14：循環EG貯槽 |
| 3～4：エステル化反応装置 | 15：留出EG抜き出しポンプ |
| 5：精留塔 | 16：留出EG供給ポンプ |
| 6：留出EG貯槽 | 17：制御弁 |
| 7～9：重縮合反応装置 | 18：自動濃度計 |
| | 19：留出EGフィルター |
| | 20：留出EG分離処理機 |

【図1】

